

モディファイド・パルスポーラログラフによる 電気分析法の研究

山 田 明 文*・川 部 雅 章*・程 内 和 範*

Electroanalytical Studies of Modified Pulse Polarograph

Akifumi YAMADA, Masaaki KAWABE and Kazunori HODOUCHI

A modified instrument for the pulse polarographic technique (modified pulse polarograph) has been devised and applied to the fundamental study of electroanalysis. This method analyzes a relationship between the potential and the time required to reach a constant sampling current in the potentiostatic measurement. The limiting time was proportional to the diffusion coefficient and to a square of concentration. Effect of a sampling current on the limiting time was tested. Working curves for multicomponent system was also examined.

Key words: modified pulse polarograph/electroanalysis/modified differential pulse polarograph

1. はじめに

近年の電気分析法の進歩には目覚ましいものがある。なかでもパルスポーラログラフ法¹⁾は汎用装置が市販されたこともあって広く使われるようになった。この方法の理論的取り扱いにはポテンシオスタット法と同じであるが²⁾、従来のポテンシオスタット法が電位を一点ずつ固定して測定していたのに対し、電位を掃引するように工夫されている³⁾。また、近年のエレクトロニクスの進歩がこの方法の普及を助けているのも見逃せない。

パルスポーラログラフ法においては、作用電極に印加する初期電位を常に一定に保ち、この初期電位にパルス電圧を印加し、目的とする電位に電位変化させる。このとき、パルス電圧の大きさを徐々に増加するように、あるいは、減少するように掃引する。このようにして、電解開始後一定時間における電極電流を掃引電圧（電極電位）に対してプロットすると、電流-電位曲線（パルスポーラログラム）が得られる。

このとき、一定時間における電流を測定する代わりに、電解開始後一定電流に到達するまでの時間を、電極電位に対してプロットする方法も考えられる。著者らはこのような方法をモディファイド・パルスポーラ

ログラフ法と名づけ、電気化学測定法として興味深いことを指摘した^{4,5)}。この方法は電位規制法でありながら電流規制法に似た性質を示す。また、この方法は、電気分析法としても有用と考えられるため、汎用装置を製作し、その実用性を検証した。

2. 測定法の原理

通常のノーマルパルスポーラログラフと本法のモディファイド・パルスポーラログラフの測定法の違いを図1に示す。ノーマルパルスポーラログラフにおいては、種々の電位での電流-時間曲線の一定時間における電流を各電位に対してプロットする。他方、モディファイド・パルスポーラログラフにおいては、一定電流をよぎるまでの時間（電解開始からの）を各電位に対してプロットする。

ノーマルパルスポーラログラム（電流-電位曲線）とモディファイド・パルスポーラログラム（時間-電位曲線）の測定例を図2に示す。モディファイド・パルスポーラログラムは波の立ち上がりが急で、電流規制法の時間-電位曲線⁶⁾と形が似ている。後に述べるように、限界時間（電位によって時間が変化しないところ）の1/4に対応する電位が、ノーマルパルスポーラログラフの半波電位 ($E_{1/2}$) に対応する。

3. 実 験

3.1 モディファイド・パルスポーラログラフ

原稿受付：平成2年3月24日

*長岡技術科学大学化学系

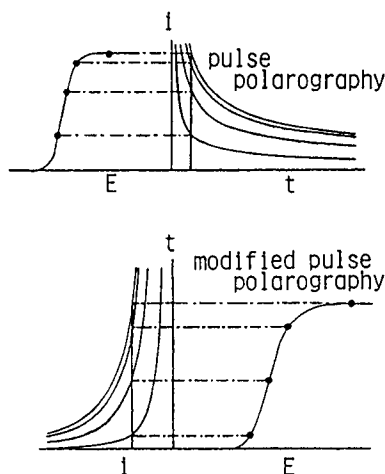


Fig. 1 Current-time curves in normal pulse polarography and in modified pulse polarography

モディファイド・パルスポーラログラフは、先の試作機⁷⁾を参考に、問題点を改良し、株式会社扶桑製作所にその製作を依頼した。この装置のブロックダイアグラムを図3に示す。ポテンショスタットで電位規制したさいに流れる電流をコンパレータ (CM) でモニターし、設定したサンプリングカレントと等しくなったときに time-to-voltage コンバータ (TVC) の出力をサンプル/ホールド回路 (S/H) を通して記録計に描かせる。初期電位はポテンシオメータ (P) で設定し、その電圧にランプジェネレータ (RG) で発生した電圧がパルス高となるパルスを印加する。この時の参照電極に対する作用電極の電圧を電極電位としてモニターする。シーケンスコントローラ (SC) は滴下極の制御およびポテンショスタット系の制御を行う。モディファイド・パルスポーラログラムの記録には XY レコーダ (グラフテック製、モデル WX 1100 型) を用いた。滴下水銀電極の制御には強制滴下装置 (柳本製、モデル P 8-RT 型) を用いた。製作した装置 (扶桑製作所、モデル 957 型) の正面パネルを図4に示す。測定モードとしては、直流ポーラログラフ (DC)、モディファイド・パルスポーラログラフ (MPP) およびモディファイド・ディファレンシアル・パルスポーラログラフ (MDPP) のモードがあり、3種類の測定が行なえる。DC モードでは作用電極に掃引電圧を印加し、その際に流れる電流を電流-電位曲線として記録する。MDPP モードでは、DC モードにおいてあらかじめ設定した時間に振幅の小さいパルス (モジュレーション電圧) を印加し、その際流れる電流とパル

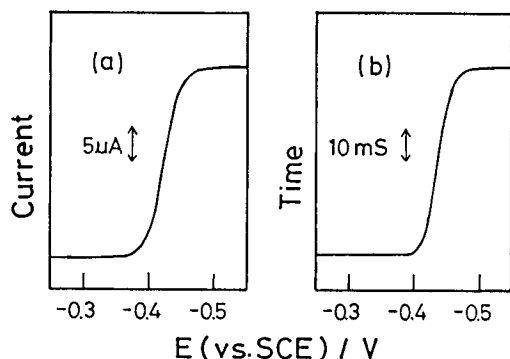


Fig. 2 Examples of (a) normal pulse polarogram and (b) modified pulse polarogram
1mM Pb^{2+} in 1M $\text{NaNO}_3 + 0.001\%$ PAA

ス印加直前の電流との差が設定したサンプリングカレントに等しくなるまでの時間を、時間-電位曲線として記録する。

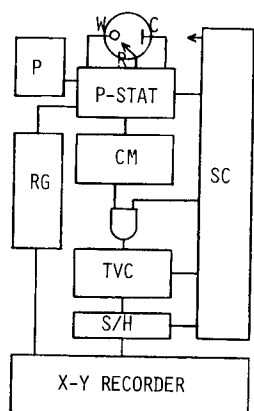
初期電位は ± 4 V の範囲を任意の値に設定でき、電位掃引速度は $0.5 \text{ mV/s} \sim 200 \text{ mV/s}$ である。サンプリングカレントの設定範囲は $0.1 \mu\text{A} \sim 20 \text{ mA}$ である。また、time-to-voltage コンバータの変換時間は $0.001 \text{ s/V} \sim 1 \text{ s/V}$ 、MDPP モードでのモジュレーション電圧は $5 \sim 100 \text{ mV}$ である。

3.2 測定手順

通常の場合、まず、DC モードにして電流-電位曲線を測定する。これによって、電極反応が生起する電位領域を知ることができる。つづいて、MPP モードにし、TVC コンバータのレンジを大きめに、また、サンプリングカレントのレベルを高めに設定して時間-電位曲線を測定する。直流ポーラログラムが表われる電位領域にモディファイド・パルスポーラログラムが表われる。一般に、電極反応物質の濃度が高いほど、また、サンプリングカレントのレベルが低いほど時間-電位曲線の時間信号は長くなる。MDPP モードの場合にも、直流ポーラログラムと同じ電位領域に山型の時間-電位曲線が表われる。各モードでの測定の1例を図5に示す。

3.3 電解セルおよび試薬

電解セルは前報⁸⁾のものを用い、作用電極としては滴下水銀電極 (水銀流出量 $m = 0.890 \text{ mg/s}$ 、滴下時間 4 s 、 0.1 M ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) 酢酸塩緩衝溶液 + 0.9 M NaNO_3 中) を用いた。参照電極として飽和甘コウ電極 (柳本製、MR-P 2 A 型) を用い、対極には直径 0.5



P: potentiometer
RG: ramp generator
C: comparator
SC: sequence controller
TVC: time to voltage converter
S/H: sample and hold circuit

Fig. 3 Block diagram for modified pulse polarograph
W, working electrode; R, reference electrode;
C, counter electrode; P-STAT, potentiostat

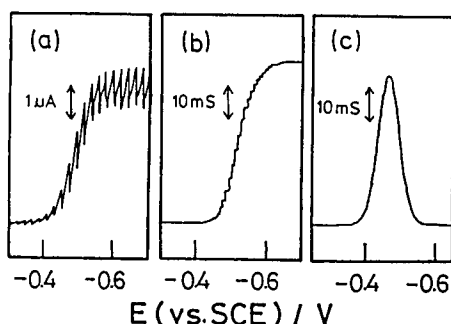


Fig. 5 Polarogram for (a) DC mode, (b) MPP mode, and (c) MDPP mode

1mM Tl^+ in 1M $NaNO_3 + 0.001\%$ PAA
drop time = 4s; initial potential = -0.2V vs. SCE
modulation potential = 50mV
sampling current = 12 μA

mm の白金線 20 cm をコイル状に巻いたものを使用した。

溶液の調整には再蒸留水を使用し、復極剤および支持電解質には市販の特級試薬を用いた。極大抑制剤として 0.001% のポリアクリルアミド (PAA) を用いた。溶液はすべて高純度窒素ガスで除酸素し、測定は $25 \pm 0.1^\circ C$ で行なった。

4. 結果および考察

4.1 サンプルングカレント依存性

電位規制法の限界拡散電流を与える電位における電

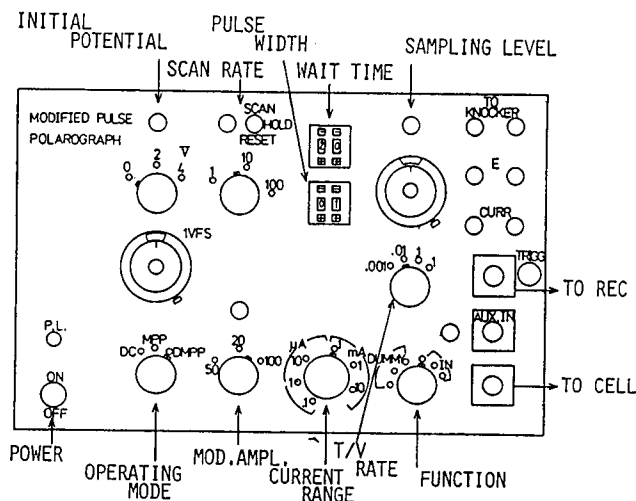


Fig. 4 Front view of the modified pulse polarograph

流と時間の間には Cottrell 式の関係が成立し、したがって、モディファイド・パルスポーラログラフにおける限界時間 t_d は

$$\sqrt{t_d} = nFA \sqrt{Dc} / \sqrt{\pi} I_s \quad (1)$$

で表わされる⁴⁾。ここに、 I_s はサンプルングカレント、 n は電子数、 F はファラデー定数、 A は電極表面積、 D は拡散定数、 c は濃度である。式(1)の関係によると、限界時間の平方根はサンプルングカレントの逆数に比例する。また、 $\sqrt{t_d} / \sqrt{Dc}$ vs. $1/I_s$ のプロットは直線となり、その傾斜は電子数に依存することが分かる。図6は、 Tl^+ イオンと Pb^{2+} イオンについてこの関係をみたものである。よい直線関係が得られることが分かる。 Pb^{2+} イオンについてのプロットは、 Tl^+ イオンの傾斜のほぼ2倍になっており、限界時間の平方根が電子数に比例していることが分かる。

4.2 濃度依存性

式(1)によると、サンプルングカレントが一定の場合、限界時間の平方根は濃度に比例することになる。図7(a, b)はこの関係を見たものである。良好な濃度比例性が見られる。さらに、直接測定される限界時間は濃度の二乗に比例することになり、より低濃度までの測定が可能と考えられる。図7(b)は低濃度側での濃度比例性を見たものであるが、高感度分析が可能であることを示している。

さらに、限界時間は式(1)の関係より拡散係数に直接比例しており、拡散係数の差を調べることができる。通常の直流ポーラログラフおよびノーマルパルス

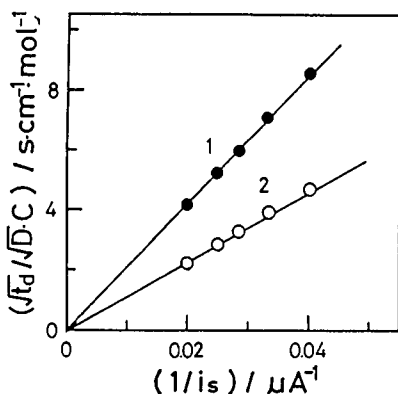


Fig. 6 Effect of sampling current on the limiting time
Base solution: 1M NaNO₃+0.001% PAA
(1) 1mMPb²⁺; (2) 1mM Tl⁺

ポーラログラフィーにおいては、測定される電流は拡散係数の平方根に比例しており、この点が大きく異なっている。

4.3 2種類の復極剤が存在する場合

溶液中に2種類の復極剤が存在する場合、ノーマルパルスポーラログラフィーでは一般に電流に加成性が成立する。他方、モディファイド・パルスポーラログラフィーでは、次のように時間の平方根に加成性が成立すると考えられる。

いま、電極反応が拡散支配の場合を考えると、時間 t での復極剤 1 および 2 に対する電流は Cottrell 式で表わされる：

$$I_1 = n_1 F A \sqrt{D_1} c_1 / \sqrt{\pi t} \quad (2)$$

$$I_2 = n_2 F A \sqrt{D_2} c_2 / \sqrt{\pi t} \quad (3)$$

電流に加成性が成立するので

$$I = I_1 + I_2 \quad (4)$$

式(2)～式(4)の関係より、一定サンプリングカレントでの時間として、

$$\sqrt{t} = n_1 F A \sqrt{D_1} c_1 / \sqrt{\pi I} + n_2 F A \sqrt{D_2} c_2 / \sqrt{\pi I} \quad (5)$$

の関係が導かれる。式(5)の右辺第1項および第2項は、サンプリングカレント I における限界時間 t_1 および t_2 を意味しており(式(1)参照)、したがって、

$$\sqrt{t} = \sqrt{t_1} + \sqrt{t_2} \quad (6)$$

の関係が成立する。式(6)の関係は、後放電物質(復極剤2)の濃度に比例する量は、全時間の平方根から前放電物質(復極剤1)の時間の平方根を差し引いたものであることを示している。

復極剤として Cd²⁺ イオンと Zn²⁺ イオンを含む系、および Tl⁺ イオンと Zn²⁺ イオンを含む系について、式

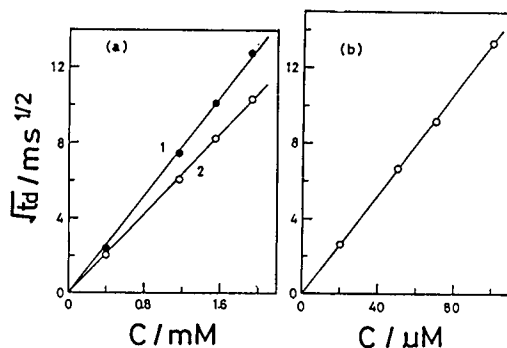


Fig. 7 Effect of concentration on the limiting time
Base solution: 1M NaNO₃+0.001% PAA
(a) sampling current=33 μ A; (1) Pb²⁺; (2) Tl⁺
(b) sampling current=1.3 μ A; Cd²⁺

(6)の関係をみた結果を図8に示す。0.2 mM Cd²⁺ イオンあるいは0.2 mM Tl⁺ イオンが存在するところへ、0.2 mM - 1.4 mM の Zn²⁺ イオンを加えて測定を行ったものである。限界時間の平方根の間にきれいな直線関係が成立しているのが分かる。

4.4 MDPP モードでの測定

モディファイド・ディファレンシアル・パルスポーラログラフィーでのピーク時間に関しては、ディファレンシアル・パルスポーラログラフィーのピーク電流の関係³⁾から

$$\sqrt{t_p} = (nFA \sqrt{D} c / \sqrt{\pi} I_s) [1 - \sigma] / (1 + \sigma) \quad (7)$$

$$\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)] \quad (8)$$

の関係が導かれる。ここに、 t_p はピーク時間、 ΔE はモジュレーション電圧である。式(7)の関係によると、

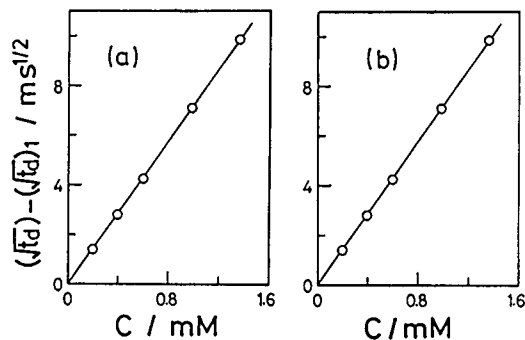


Fig. 8 Working curves for multicomponent system
Base solution: 0.5 NaNO₃+0.001% PAA
sampling current=30 μ A
(a) 0.2 mM Cd²⁺+ (0.2 mM~1.4 mM) Zn²⁺
(b) 0.2 mM Tl⁺+ (0.2 mM~1.4 mM) Zn²⁺

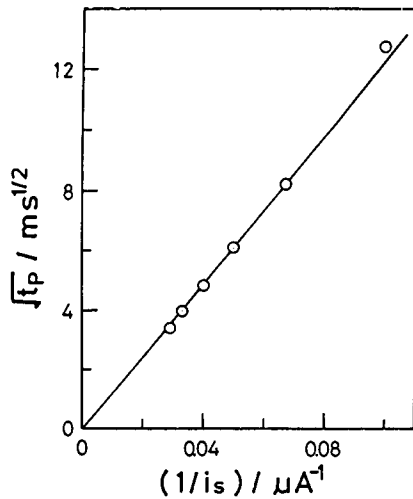


Fig. 9 Effect of sampling current on the peak time of modified differential pulse polarogram
1 mM Cd^{2+} in 1M $NaNO_3$ +0.001% PAA
modulation potential=50 mV

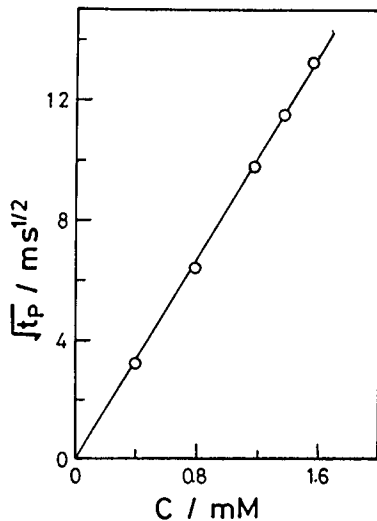


Fig. 10 Effect of concentration on the peak time of modified differential pulse polarogram
 Pb^{2+} in 1M $NaNO_3$ +0.001% PAA
modulation potential=50 mV
sampling current=30 μA

MDPP モードでのピーク時間の平方根は、サンプリングカレントに逆比例し、濃度に比例することになる。図9はサンプリングカレント依存性を見たものであり、図10は濃度比例性を見たものである。ともに良い直線関係が得られ、式(7)の関係が成立することが分かる。これらの結果はMDPP法が電気分析に十分役立つことを示している。

5. おわりに

モディファイド・パルスポーラログラフの実用機を試作し、電気分析法としての基礎的な検討を行なった。限界時間に関しては理論通りの結果が得られ、実用的な電気分析法として十分役立つと考えられる。

終りに、本研究を進めるにあたり、有益なご助言を頂いた山形大学教養部加藤良清助教授、長岡技術科学大学吉國忠助教授に深く謝意を表します。

参考文献

- 1) G. C. Barker, A. W. Gardner, Z. Anal. Chem. **173**, 79 (1960).
- 2) A. Yamada, N. Tanaka, Sci. Repts. Tohoku Univ. Ser. I, **52**, 73 (1969).
- 3) E. P. Parry, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., **37**, 1634 (1965).
- 4) N. Tanaka, A. Kitani, A. Yamada, K. Sasaki, Sci. Repts. Tohoku Univ. Ser. I, **55**, 201 (1972).
- 5) N. Tanaka, A. Kitani, A. Yamada, K. Sasaki, Electrochim. Acta, **18**, 675 (1973).
- 6) A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods. Chap. 7, John Wiley & Sons (1980).
- 7) Y. Kato, Y. Anzai, A. Yamada, N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, 2482 (1981).
- 8) A. Yamada, T. Yoshikuni, Y. Kato, N. Tanaka Anal. Chim. Acta, **133**, 421 (1981).